

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-062911
 (43)Date of publication of application : 12.03.1993

(51)Int.Cl. H01L 21/205
 H01S 3/18

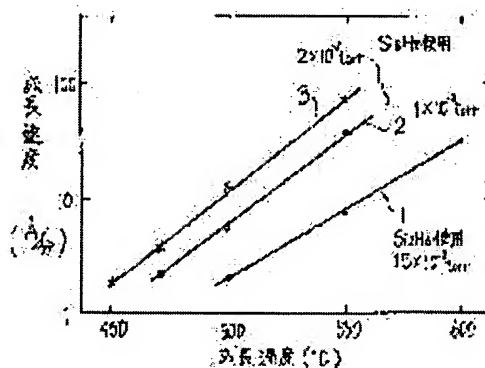
(21)Application number : 03-223234 (71)Applicant : FUJITSU LTD
 (22)Date of filing : 04.09.1991 (72)Inventor : NAKAI KENYA

(54) MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR SUPERLATTICE

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a Ge layer and an Si layer or a Ge-Si layer and an Si layer on an Si substrate, and also to put a hetero-epitaxial growth method, in which excellent crystal quality and high growth speed can be obtained, into practical use.

CONSTITUTION: The title semiconductor superlattice manufacturing method is the method with which a Ge layer and an Si layer or Ge-Si layer and an Si layer are epitaxially grown on an Si substrate by conducting a depressed CVD method under the atmosphere containing oxidizing impurity gas of 1000ppb or lower using GeH₄ and trisilane (Si₃H₈) as raw gas and also using H₂ or inert gas as carrier gas.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

— [Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the approach of carrying out epitaxial growth of the semi-conductor superlattice of the high quality which consists of a silicon layer, a germanium layer or a silicon layer, and a silicon germanium layer with many presentation ratios of germanium with a high growth rate.

[0002] Silicon (henceforth, Si) It is germanium (henceforth, germanium) on a substrate. The crystal to which epitaxial growth of the Si was carried out by turns has the property of a direct transition mold, and the application as an optical element is expected.

[0003] For example, although development of the device aiming at high accumulation is furthered using the ingredient to which heteroepitaxial growth of the superlattice crystal which consists of Si and germanium was carried out by ultra high-speed, such as a hetero-bipolar transistor (HBT), a photo detector, and a high electron mobility transistor (HEMT), application of few [and] of these approaches that a growth rate is quick has a very effective crystal defect to these.

[0004]

[Description of the Prior Art] There is molecular beam epitaxy (MBE) as an approach of forming devices, such as HBT, using the crystal layer which was made to carry out epitaxial growth of Si, germanium or this Si, germanium mixed crystal, and the Si, and formed them.

[0005] That is, it is possible by measuring the signal strength of electron diffraction and controlling a crystal growth rate in atomic layer to perform heteroepitaxial growth which has a superstructure.

[0006] By ****, although MBE is the technique in which crystal growth can be structurally performed extremely to a precision, it has the problem referred to as that the defect density of a crystal which grew practical is large, and control of defect density is not made.

[0007] Moreover, many processings cannot be performed about a large-sized substrate, therefore a problem is in productivity. On the other hand, although vapor growth (CVD) is an approach which can do a good crystal layer, to Si layer or the big mixed-crystal layer of the presentation ratio of Si, the epitaxial growth below 500 ** is difficult.

[0008] That is, if approaches, such as performing an ultraviolet radiation exposure, are used, using a special silane like a fluoridation silane (SiF_2H_2), the growth below 500 ** is unknown about growth of mixed crystal with possible ***** and germanium.

[0009] Moreover, trishiran (Si_3H_8) It is low and the boiling point is [52.9 degrees C and] Polycrystal (Pori) Si. Although known as a formation ingredient of an amorphous substance (amorphous) Si, it is not known about whether epitaxial growth is made at low temperature with a CVD method.

[0010] Moreover, when germanium layer is thick about germanium, the crystal growth which the lattice defect is included by the high consistency since island-like growth arises in the initial state of growth, and takes precise structure although it is known that it can grow epitaxially on Si substrate with a CVD method is difficult.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] as the material gas which carries out heteroepitaxial growth of the germanium with a CVD method on Si substrate -- germane (GeH_4), Diethyl germane [$\text{GeH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$], Dimethyl germane [$\text{GeH}_2(\text{CH}_3)_2$] etc. -- although mentioned -- germane (GeH_4) It is the most general.

[0012] And since it is easy to grow up in the shape of an island in carrying out hetero growth on Si substrate, in order to grow up good germanium film of surface smoothness, it is necessary to lower growth temperature below to 500 °C.

[0013] next, the time of carrying out epitaxial growth of the Si on Si substrate -- as material gas -- disilane (Si_2H_6) When using it, it is very difficult to perform epitaxial growth at 550 °C which can grow epitaxially above 550 °C, and the temperature not more than it.

[0014] moreover, when 550 °C which can be formed at the temperature more than 550 °C when carrying out heteroepitaxial growth of the mixed crystal of Si and germanium on Si substrate, and there are few presentation ratios of germanium, and the presentation ratio of germanium are big, it is difficult to form a flat mixed-crystal layer.

[0015] It is required to lower the growth temperature of Si layer to carrying out heteroepitaxial growth of Si layer, germanium layer or Si layer, and the Si-germanium mixed-crystal layer, and forming semiconductor superlattice from the above thing below at 500 °C.

[0016]

[Means for Solving the Problem] The content of GeH_4 and oxidizing quality impurity gas can solve the above-mentioned technical problem by constituting the manufacture approach of semi-conductor superlattice by being characterized by making trishiran (Si_3H_8) into material gas, using H_2 or inert gas as a carrier, and carrying out epitaxial growth of germanium layer, Si layer or a germanium-Si layer, and the Si layer on Si substrate with a reduced pressure CVD method under the ambient atmosphere of 100 or less ppb.

[0017]

[Function] Although it is required to make growth temperature at the time of forming Si film with a CVD method below into 500 °C as previously described for forming the superlattice which consists of the superlattice or Si layer, and the Si-germanium mixed-crystal layer of Si layer and germanium layer on Si substrate An artificer is trishiran (Si_3H_8). Gas is used and the content of oxidizing quality impurity gas (O_2 , H_2O , CO , CO_2 , etc.) is 100 ppb. The possible thing was found out when considering as the following ambient atmospheres.

[0018] Drawing 1 is a disilane (Si_2H_6) and trishiran (Si_3H_8). About the case where it is used the relation between growth temperature and a growth rate -- being shown -- **** -- Si_2H_6 a partial pressure -- 1.5×10^{-2} torr again -- Si_3H_8 a partial pressure -- 1×10^{-2} torr 2×10^{-2} torr it is -- H_2 -- a carrier -- carrying out -- total pressure -- 20 torr °C -- it is carrying out. This drawing to Si_2H_6 When using it, at 500 °C, a growth rate is [a part for about 2Å, and] Si_3H_8 to few things. If it is used, by 500 °C, it is as high as a part for number - 10Å, and it is shown that 450 °C can also grow epitaxially.

[0019] in addition -- according to an experiment -- Si_3H_8 using it -- epitaxial growth -- carrying out -- the content of O_2 , H_2O , and oxidizing quality impurity gas like CO and CO_2 -- very -- few -- 100 PPB the low pressure CVD system which it is required to be the following, therefore it uses -- airtightness -- high -- carrier gas and Si_3H_8 And it turned out that it is an indispensable condition that the purity of GeH_4 is high.

[0020] In addition, Si_2H_6 Si_3H_8 For a partial pressure, a partial pressure is 4×10^{-2} torr. When it became the above, it was observed that polycrystal grows up to be a substrate side. Next, drawing 2 is the experimental result which investigated the relation of the period of superlattice and the flow rate of GeH_4 gas which were calculated from the X diffraction measurement measured to whenever [low 0 to 20 degrees angle-of-diffraction]. °C The mark makes substrate temperature 470 °C, and is Si_3H_8 . It is a part for 100ml/about the amount of supply, It is supply time amount 120 It considers as a second. When supply time amount of GeH_4 is made into 30 seconds, O mark makes substrate temperature 550 °C. Si_2H_6 It is a part for 20ml/about the amount of supply, when supply time amount was made into 30 seconds and supply time amount of GeH_4 is made into 10 seconds, °C mark makes substrate

temperature 500 **, and is Si₂H₆. It is a part for 40 ml/about the amount of supply, The case where made supply time amount into 120 seconds, and supply time amount of GeH₄ is made into 20 seconds is shown.

[0021] By ***, the mark of void shows that superlattice is formed as a result of measurement, and the black seal impression shows that the period of superlattice is not accepted. Although a period is not accepted by *** when a growth cycle is small, and when large, I think that germanium layer will be in the condition of the mixed crystal of SiGe when the reason has a small growth cycle, and surface irregularity benefits island-like growth of germanium intense when a growth cycle is large, and it will be similar to mixed crystal on appearance.

[0022] From this drawing, it is Si₂H₆. Although a period is not observed by 6A or less and 20A or more by the superlattice 4 expressed with O mark which used it and was grown up by 550 **, it is Si₃H₈. Although a period is no longer observed by 4A or less and 30A or more by the superlattice 5 expressed with ** mark which used it and was grown up by 470 ** Si₃H₈ It turns out that the range of periodic width of face can be extended by use.

[0023] moreover (004) The average presentation of the SiGe superlattice for which it asked from the result of the X diffraction of a field to Si₂H₆ Although the presentation ratio of germanium in germanium layer is at most 50% in the superlattice 6 which was grown up using GeH₄ by the superlattice 4 and 500 ** which were expressed with O mark grown up by 550 **, and was expressed with ** mark germanium presentation in germanium layer of the superlattice 5 which was grown up by 450 ** and expressed with ** mark can be presumed to be 80% or more using Si₃H₈ and GeH₄, and it turns out that it is improved remarkably.

[0024]

[Example] Example 1 : (example [layer / germanium layer and / Si] of multilayer growth) Field bearing uses Si of (001) as a substrate. After immersing this in the mixed liquor of a sulfuric acid (H₂SO₄) and a hydrogen peroxide (H₂O₂) and performing surface oxidation treatment, It is immersed in a fluoric acid (HF) water solution, an oxide film is removed, and defecation processing is performed, next this substrate is held in vapor growth equipment, and a degree of vacuum is 10 torr as direct pretreatment. It is temperature 900 in H₂ ambient atmosphere of a high grade. Except for [heat treatment for 10 minutes is performed by whenever, and] an oxide film.

[0025] then, air cooling -- substrate temperature -- 450 ** -- carrying out -- Si₃H₈ the partial pressure of GeH₄ -- respectively -- 2×10^{-2} torr ** -- carrying out -- H₂ -- a carrier -- carrying out -- total pressure -- 20 torr ***** -- by carrying out and supplying by turns, Si layer and germanium layer were able to be grown up by turns, and superlattice was able to be formed.

example 2: (example [layer / a germanium-Si layer and / Si] of growth) -- a gas supply program after performing defecation processing of Si substrate and removal of an oxide film like an example 1, as shown in drawing 3 -- every [a short time] -- independent -- GeH₄ and Si₃H₈ Gas was supplied.

[0026] That is, after supplying GeH₄ for 1 minute in this case, spacing of 20 seconds is set, and it is Si₃H₈. It supplies for 4 minutes, and spacing of 20 seconds is set, GeH₄ is supplied for 1 minute, and this is repeated. Thus, if the supply time amount of GeH₄ becomes short, a mixed-crystal layer with a thickness of about several angstroms can be made for equalization of the presentation by the counter diffusion of germanium and Si.

[0027] Moreover, Si layer is Si₃H₈ to the time amount equivalent to the thickness. It can make by supplying. Superlattice was able to be made by the above approach.

[0028]

[Effect of the Invention] The superstructure which consists of a germanium-Si mixed-crystal layer which contains germanium layer, Si layer, or high-concentration germanium by operation of this invention, and an Si layer can be grown up with sufficient quality with a high growth rate.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-62911

(43)公開日 平成5年(1993)3月12日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

H 0 1 L 21/205

7454-4M

H 0 1 S 3/18

9170-4M

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-223234

(22)出願日 平成3年(1991)9月4日

(71)出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

(72)発明者 中井 建弥

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(74)代理人 弁理士 井桁 貞一

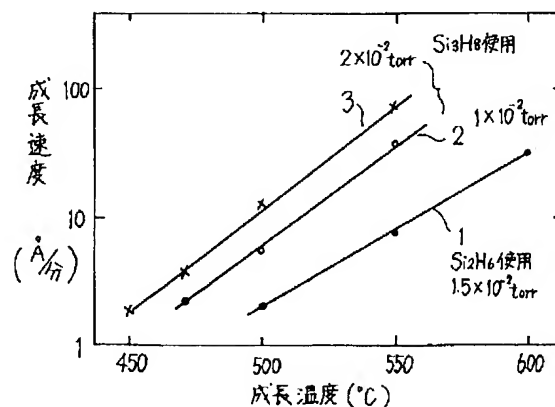
(54)【発明の名称】 半導体超格子の製造方法

(57)【要約】

【目的】 Si基板上にGe層とSi層またはGe・Si層とSi層との半導体超格子の製造方法に関し、結晶品質が良く、且つ成長速度の速いヘテロエピタキシャル成長法を実用化することを目的とする。

【構成】 GeH_4 と酸化性不純物ガスの含有量が100ppb以下の雰囲気の下で、トリシラン(Si_3H_8)とを原料ガスとし、 H_2 または不活性ガスをキャリアとし、減圧CVD法によりSi基板上にGe層とSi層、またはGe・Si層とSi層とをエピタキシャル成長させることを特徴として半導体超格子の製造方法を構成する。

成長温度と成長速度との関係図



【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化性不純物ガスの含有量が100ppb以下の雰囲気の下で、トリシランとゲルマンとを原料ガスとし、水素または不活性ガスをキャリアとして減圧気相成長方法によりシリコン基板上にゲルマニウム層とシリコン層、またはゲルマニウム・シリコン層とシリコン層とをエピタキシャル成長させることを特徴とする半導体超格子の製造方法。

【請求項2】 前記シリコン層とゲルマニウム・シリコン層との繰り返し成長がシリコン層とゲルマニウム層の成長を停止する期間を挟みつゝ、それぞれ独立にトリシランガスとゲルマンガスをシリコン基板上に供給して行うことを特徴とする請求項1記載の半導体超格子の製造方法。

【請求項3】 前記ゲルマニウム・シリコン層におけるゲルマニウムの組成比が50%以上であることを特徴とする請求項2記載の半導体超格子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はシリコン層とゲルマニウム層或いはシリコン層とゲルマニウムの組成比の多いシリコン・ゲルマニウム層よりなる高品質の半導体超格子を高い成長速度でエピタキシャル成長させる方法に関する。

【0002】シリコン（以下Si）基板の上にゲルマニウム（以下Ge）とSiとを交互にエピタキシャル成長させた結晶は直接遷移型の特性をもち、光学素子としての応用が期待されている。

【0003】例えば、SiとGeからなる超格子結晶をヘテロエピタキシャル成長させた材料を用いてヘテロバイポーラトランジスタ（HBT）、受光素子、高電子移動度トランジスタ（HEMT）などの超高速で高集積を目的とするデバイスの開発が進められているが、これらに対して結晶欠陥が少なく、且つ成長速度の速い本方法の適用は極めて効果的である。

【0004】

【従来の技術】SiとGe或いはこのSiとGe混晶とSiとをエピタキシャル成長させて形成した結晶層を用いてHBTなどのデバイスを形成する方法としては分子線エピタキシー（MBE）がある。

【0005】すなわち、電子線回折の信号強度を測定して結晶の成長速度を原子層的に制御することにより超格子構造をしたヘテロエピタキシャル成長を行うことが可能である。

【0006】こゝで、MBEは構造的には極めて精密に結晶成長を行うことができる技術であるが、実用的には成長した結晶の欠陥密度が大きく、また欠陥密度の制御がなされないと云う問題がある。

【0007】また、大型基板については多数個の処理ができず、そのために生産性に問題がある。一方、気相成

長法（CVD）は良質の結晶層ができる方法であるが、Si層或いはSiの組成比の大きな混晶層に対しては500℃以下でのエピタキシャル成長は困難である。

【0008】すなわち、弗化シラン（ SiF_2H_2 ）のような特殊のシランを用い、また紫外光照射を行うなどの方法を用いると500℃以下での成長は可能なものゝ、Geとの混晶の成長については不明である。

【0009】また、トリシラン（ Si_3H_8 ）は沸点が52.9℃と低く、多結晶（ポリ）Siや非晶質（アモルファス）Siの形成材料として知られているが、CVD法により低温でエピタキシャル成長ができるか否かについては知られていない。

【0010】また、Geについては、Ge層が厚い場合にはCVD法によりSi基板上にエピタキシャル成長できることは知られているが、成長の初期状態では島状成長が生じることから格子欠陥が高い密度で含まれており、精密な構造をとる結晶成長は困難である。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】Si基板上にGeをCVD法によりヘテロエピタキシャル成長させる原料ガスとしてゲルマン（ GeH_4 ）、ジエチルゲルマン（ $\text{GeH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ ）、ジメチルゲルマン（ $\text{GeH}_2(\text{CH}_3)$ ）などが挙げられるがゲルマン（ GeH_4 ）が最も一般的である。

【0012】そして、Si基板上にヘテロ成長させるに当たっては島状に成長し易いことから、平坦性のよいGe膜を成長させるためには成長温度を500℃以下に低める必要がある。

【0013】次に、Si基板上にSiをエピタキシャル成長させる際に原料ガスとしてジシラン（ Si_2H_6 ）を使用する場合は550℃以上ではエピタキシャル成長できるものゝ、それ以下の温度でエピタキシャル成長を行うことは極めて困難である。

【0014】また、Si基板上にSiとGeの混晶をヘテロエピタキシャル成長させる場合に、Geの組成比が少ない場合は550℃以上の温度で形成できるものゝ、Geの組成比が大きな場合は平坦な混晶層を形成することは困難である。

【0015】以上のことから、Si層とGe層またはSi層とSi・Ge混晶層をヘテロエピタキシャル成長させて半導体超格子を形成するにはSi層の成長温度を500℃以下に下げることが必要である。

【0016】

【課題を解決するための手段】上記の課題は GeH_4 と酸化性不純物ガスの含有量が100ppb以下の雰囲気の下で、トリシラン（ Si_3H_8 ）とを原料ガスとし、 H_2 または不活性ガスをキャリアとし、減圧CVD法によりSi基板上にGe層とSi層、またはGe・Si層とSi層とをエピタキシャル成長させることを特徴として半導体超格子の製造方法を構成することにより解決することができる。

【0017】

【作用】Si基板上にSi層とGe層との超格子またはSi層とSi・Ge混晶層よりなる超格子を形成するには先に記したようにCVD法によりSi膜を形成する際の成長温度を500℃以下にすることが必要であるが、発明者はトリシラン(Si_3H_8)ガスをを用い、且つ、酸化性不純物ガス(O_2 , H_2O , CO , CO_2 など)の含有量が100 ppb 以下の雰囲気とする場合に可能であることを見出した。

【0018】図1はジシラン(Si_2H_6)とトリシラン(Si_3H_8)を使用した場合について、成長温度と成長速度との関係を示しており、 Si_2H_6 の分圧は 1.5×10^{-2} torr または Si_3H_8 の分圧は 1×10^{-2} torr と 2×10^{-2} torr であり、 H_2 をキャリアとして全圧力を20 torr としている。この図から、 Si_2H_6 を使用する場合500℃では成長速度は約2 Å/分と少ないのに対し、 Si_3H_8 を使用すると500℃では数~10 Å/分と高く、また450℃でもエピタキシャル成長できることを示している。

【0019】なお、実験によると Si_3H_8 を使用してエピタキシャル成長を行うには O_2 , H_2O , CO , CO_2 のような酸化性不純物ガスの含有量が極めて少なく100 PPB 以下であることが必要で、そのため使用する減圧CVD装置は気密性が高く、キャリアガスと Si_3H_8 および GeH_4 の純度が高いことが必須条件であることが判った。

【0020】なお、 Si_2H_6 と Si_3H_8 の分圧が分圧が 4×10^{-2} torr 以上となると基板面に多結晶が成長するのが観察された。次に、図2は0°から20°の低回折角度において測定したX線回折測定から求めた超格子の周期と GeH_4 ガスの流量との関係を調べた実験結果であり、□印は基板温度を470℃とし、 Si_3H_8 の供給量を100ml/分、供給時間を120秒とし、 GeH_4 の供給時間を30秒とした場合、○印は基板温度を550℃とし、 Si_2H_6 の供給量を20 ml/分、供給時間を30秒とし、 GeH_4 の供給時間を10秒とした場合、△印は基板温度を500℃とし、 Si_2H_6 の供給量を40 ml/分、供給時間を120秒とし、 GeH_4 の供給時間を20秒とした場合を示している。

【0021】こゝで、白抜き印は測定の結果、超格子が形成されていることを示しており、また黒印は超格子の周期が認められないことを示している。こゝで、成長周期が小さい場合と大きい場合に周期が認められないが、その理由は成長周期が小さい場合はGe層はSiGeの混晶の状態になり、また成長周期が大きい場合はGeの島状成長のために表面の凹凸が激しくなり、見かけ上で混晶に類似した状態になると考えている。

【0022】同図より、 Si_2H_6 を使用し、550℃で成長させた○印で表した超格子4では周期が6 Å以下と20 Å以上では観察されないが、 Si_3H_8 を使用し、470℃で成長させた□印で表した超格子5では周期が4 Å以下と30

Å以上では観察されなくなるが、 Si_3H_8 の使用により周期幅の範囲を広げることができることが判る。

【0023】また、(004)面のX線回折の結果から求めたSiGe超格子の平均組成から、 Si_2H_6 と GeH_4 を用い、550℃で成長させた○印で表した超格子4と500℃で成長させ△印で表した超格子6ではGe層内のGeの組成比は高々50%であるが、 Si_3H_8 と GeH_4 を用い、450℃で成長させ□印で表した超格子5のGe層内のGe組成は80%以上と推定することができ、著しく改善されていることが判る。

【0024】

【実施例】実施例1：(Ge層とSi層との多層成長の例)面方位が(001)のSiを基板とし、これを硫酸(H_2SO_4)と過酸化水素(H_2O_2)の混合液に浸漬して表面の酸化処理を行った後、弗酸(HF)水溶液に浸漬して酸化膜の除去を行って清浄化処理を行い、次に、この基板を気相成長装置に収容して直前処理として真空度が10 torr の高純度の H_2 雰囲気中で温度900度で10分間の熱処理を行って酸化膜を除いた。

【0025】その後、空冷により基板温度を450℃にし、 Si_3H_8 と GeH_4 の分圧をそれぞれ 2×10^{-2} torr とし、 H_2 をキャリアとして全圧力を20 torr として交互に供給することによりSi層とGe層を交互に成長させ、超格子を形成することができた。

実施例2：(Ge・Si層とSi層との成長の例)実施例1と同様にしてSi基板の清浄化処理と酸化膜の除去を行った後、図3に示すようなガス供給プログラムにより短時間づつ独立に GeH_4 と Si_3H_8 のガスを供給した。

【0026】すなわち、この場合は GeH_4 を1分間供給した後、20秒の間隔において Si_3H_8 を4分間供給し、20秒の間隔において GeH_4 を1分間供給し、これを繰り返す。このように GeH_4 の供給時間が短くなると、GeとSiの相互拡散による組成の平均化のために、数Å程度の厚さの混晶層を作ることができる。

【0027】また、Si層はその厚さに相当する時間まで Si_3H_8 を供給することにより作ることができる。以上の方法により超格子を作ることができた。

【0028】

【発明の効果】本発明の実施によりGe層とSi層、或いは高濃度のGeを含むGe・Si混晶層とSi層よりなる超格子構造を高い成長速度で品質よく成長させることができる。

【図面の簡単な説明】

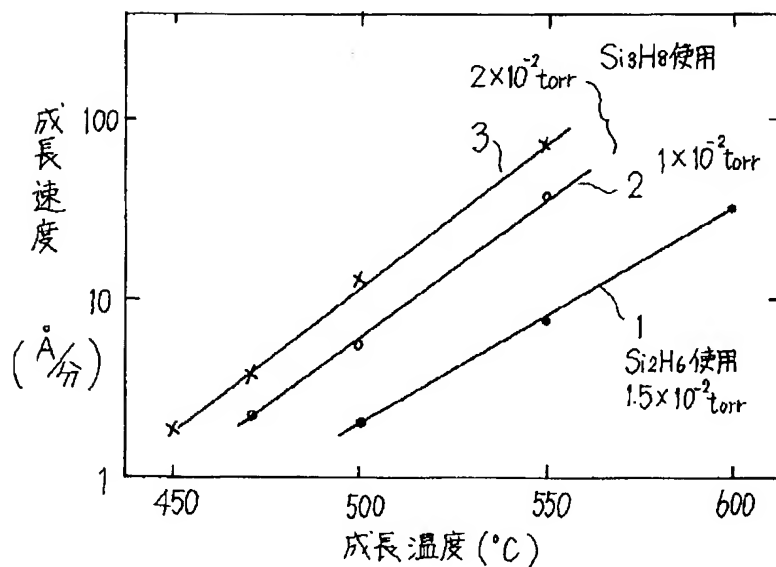
【図1】成長温度と成長速度との関係図である。

【図2】 GeH_4 の流量と超格子の周期との関係図である。

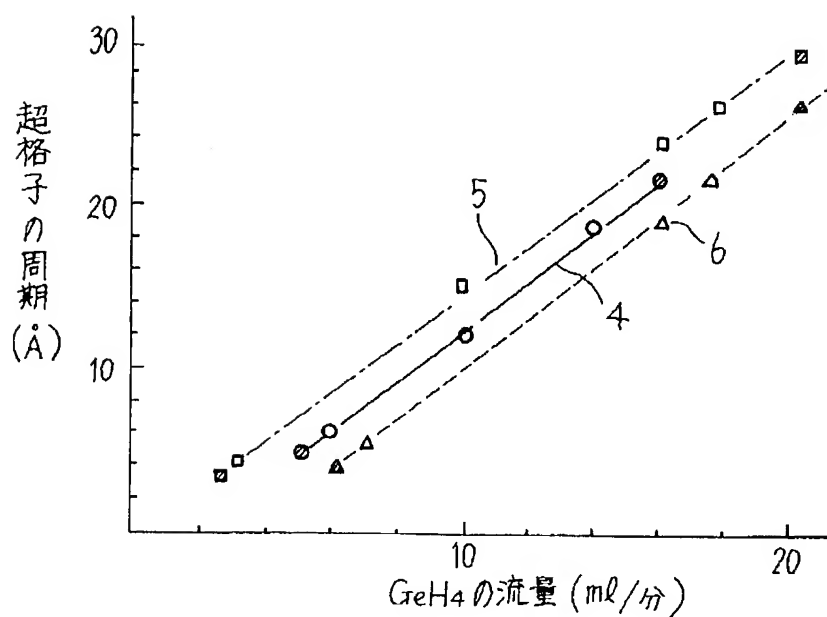
【図3】超格子構造を形成するガス供給プログラムの実施例である。

【図1】

成長温度と成長速度との関係図



【図2】

 GeH_4 の流量と超格子の周期との関係図

【図3】

超格子構造を形成するガス供給プログラムの実施例

